

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/29105 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08F 291/00, C08J 7/18, D06M 14/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07322

(22) 国際出願日: 2000 年 10 月 20 日 (20.10.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/299462

1999 年 10 月 21 日 (21.10.1999) JP

特願 2000/60509 2000 年 3 月 6 日 (06.03.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒
144-8510 東京都大田区羽田旭町 11 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小松 誠 (KO-
MATSU, Makoto) [JP/JP]; 〒251-0871 神奈川県藤沢

市善行 3-8-10-202 Kanagawa (JP). 武田 収功 (TAKEDA,
Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒231-0831 神奈川県横浜市中区矢
口台 22 Kanagawa (JP). 藤原 邦夫 (FUJIWARA, Kunio)
[JP/JP]; 〒244-0001 神奈川県横浜市戸塚区鳥が丘 35-4
Kanagawa (JP). 高井 雄 (TAKAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒
247-0064 神奈川県鎌倉市寺分 2-3-9 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 社本一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.); 〒
100-0004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手
町ビル 206 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MATERIAL HAVING SEPARATING FUNCTION

(54) 発明の名称: 分離機能性材料

(57) Abstract: A functional material having the higher ability to adsorb and separate than conventional ones. The material having a separating function is characterized by being formed by incorporating polymer side chains derived from a p-haloalkylstyrene into an organic polymer backbone and incorporating a functional group into each polymer side chain.

(57) 要約:

本発明は、従来のものよりも更に優れた吸着分離性能を有する分離機能性材料を提供することを目的とする。上記目的を達成するために、本発明にかかる分離機能性材料は、有機高分子基材の主鎖上に、p-ハロアルキルスチレンから誘導された重合体側鎖を導入し、この重合体側鎖上に官能基を導入することによって形成することを特徴とする。

WO 01/29105 A1

明 細 書

分離機能性材料

5 技術分野

本発明は、水中や有機溶媒中に含まれる微量のイオンを吸着除去したり、空気中の微量ガスを吸着除去するために用いることができる分離機能性材料及びその製造方法並びに該分離機能性材料を製造するために用いることのできる有機高分子材料に関するものである。

10

背景技術

従来より、工業用水や排水中の金属イオンなどの微量イオンを除去するのには、イオン交換樹脂やキレート樹脂が使用されてきた。これらの樹脂は、いずれも直径0.5mm前後のビーズ状であるため、充填塔方式による使用形態に限られる。

- 15 この場合、除去性能は樹脂の充填量や通水流速に依存しており、流速を小さくするほど除去性能は良くなる。しかしながら、樹脂充填量を増やすことは経済的でない。

また、流速を小さくして樹脂と被処理媒体との接触時間を大きくしても、ビーズ状のイオン交換樹脂やキレート樹脂の除去性能は十分ではない。この理由は、

- 20 イオン交換樹脂やキレート樹脂は、通常、ジビニルベンゼンなどの架橋剤によって剛直な三次元構造を有しており、樹脂粒子内部へのイオン等の拡散速度が小さいからである。また、樹脂を再利用せずに使い捨てとする場合には、樹脂の焼却処分が困難であった。

- イオン交換樹脂やキレート樹脂に代わる材料として、繊維状のイオン交換体や
25 キレート交換体が提案され、商品化されている。これらは、架橋構造を有しているため、繊維内へのイオンの拡散速度は大きくないが、比表面積が大きいので、ビーズ状の樹脂と比べて吸着速度が大きくなるという利点がある。しかしながらその反面、材料内の空隙も大きくなるため、吸着容量がビーズ状樹脂よりも小さ

くなるという欠点も併せ持っている。このため、高い除去性能を要求される用途には使用できなかった。

空気中の極微量ガス成分を除去するケミカルフィルタが、半導体産業等の精密産業で高い評価を得ている。ここで用いられているフィルタは、水処理と比べて
5 流速が大きく、フィルタとの接触時間が短いので、低い圧力損失と高い除去率が要求される。したがって、繊維状イオン交換体により構成された不織布をフィルタに加工したものが適しているが、架橋構造を有するイオン交換体では、除去率が十分でなく、またフィルタ自体からの発生ガスが大きいという問題もあった。

これらの問題を解決する新しい材料として、放射線グラフト重合法を用いて、
10 繊維や不織布などの有機高分子基材にイオン交換基を導入した分離機能性材料が提案されている。例えば、特公平6-20554号において、繊維／不織布基材に、放射線グラフト重合法によってスチレンやクロロメチルスチレンなどのハロアルキルスチレンをグラフト重合し、次に得られたグラフト重合体側鎖上にイオン交換基を導入することによって得られるガス吸着剤が提案されている。かかる
15 方法は、繊維や不織布素材の特徴を損なうことなくイオン交換基を導入でき、しかも架橋構造を持たないので、材料中でのイオンの拡散速度が大きく高い除去率が得られる。したがって、放射線グラフト重合法は吸着分離材料の製法として好適である。

しかしながら、精密産業の更なる発展により、作業空間中や洗浄液中の残存物質の低減化への要求が更に厳しくなっている。また、自然環境への有害物質の放出についても、放出濃度に関する規制が更に厳しくなってきた。したがって、産業界のみならず、一般社会からも、吸着分離技術の向上、特に高性能の吸着分離材料の出現が待望されている。

25 発明の開示

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、有機高分子基材に導入するグラフト重合体側鎖として、ハロアルキルスチレンの中でも特にp-ハロアルキルスチレンを用いて重合体側鎖を形成することによって、オルト位やメタ位にハロアルキル基を有するスチレン誘導体や他のグラフトモノマーを用い

た場合と比べて極めて優れた吸着性能が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明を実施するための最良の形態

- 5 即ち、本発明の一態様は、有機高分子基材の主鎖上に、p-ハロアルキルスチレンから誘導された重合体側鎖を有することを特徴とする有機高分子材料に関する。かかる有機高分子材料の重合体側鎖上に、イオン交換基、キレート基、親水基などを導入することにより、優れた性能を有する分離機能性材料を得ることができる。即ち、本発明の他の態様は、上記の有機高分子材料の重合体側鎖上に官
- 10 能基が導入されていることを特徴とする分離機能性材料に関する。

理論にとらわれるものではないが、p-ハロアルキルスチレンを用いて重合体側鎖を形成することによって、オルト位やメタ位にハロアルキル基を有するスチレン誘導体を用いた場合と比べて極めて優れた吸着性能が得られる理由は次のようなものであると考えられる。

- 15 有機高分子基材にグラフト重合体側鎖を形成すると、基材である有機高分子上にグラフト重合体鎖の一端が共有結合で固定される。重合体鎖の他端は、他のグラフト鎖と結合する場合もあるが、通常は他の高分子鎖とは結合しないと考えられる。したがって、重合体鎖の他端（有機高分子基材に結合していない方の端）のモビリティが大きい。グラフトモノマーがパラ位にハロアルキル基を有するス
- 20 チレン誘導体の場合、立体的に無理のない構造をとりながら重合が進むため、隣接するグラフト鎖との立体障害が少ない方向にハロアルキル基が配置する。このため、オルト位やメタ位の誘導体に比べて、次の官能基導入工程でのイオン交換基、キレート基、親水基などの導入効率が高くなると考えられる。また、イオン交換基、キレート基、親水基等の官能基は、周辺に水分子を多数配位させるため、
- 25 グラフト鎖が膨潤するが、前述したグラフト鎖の立体構造が有利に働き、グラフト鎖を十分に膨潤させることができる。特に、水中のイオンや空気中のガス成分の吸着分離性能のためには、官能基間の立体障害が少ないこと、及びグラフト鎖が十分に膨潤していた方が好都合である。

更に、p-ハロアルキルフェニル基は、反応性に富み、イオン交換基、キレート基、親水基等の機能性官能基を容易に導入することができるばかりでなく、ベンゼン環が安定なため、耐薬品性も大きい。

p-ハロアルキルスチレンの中では、p-クロロメチルスチレンが最も安価で
5 入手し易く、本発明の分離機能性材料に用いるモノマーとして最適である。

本発明に係る有機高分子材料において、高分子主鎖上に、p-ハロアルキルスチレンから誘導される重合体鎖の形態の側鎖を導入する手段としては、グラフト重合法を用いることができる。中でも、放射線グラフト重合法は、有機高分子基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それにグラフトモノマーを反応させることによって、所望のグラフト重合体側鎖を基材に導入することのできる方法
10 であり、グラフト鎖の数や長さを比較的自由にコントロールすることができ、また、各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、本発明の目的のために用いるのに最適である。

本発明の目的のために好適に用いることのできる放射線グラフト重合法において、用いることのできる放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、紫外線などを挙げるができるが、本発明において用いるのには γ 線や電子線が適している。放射線グラフト重合法には、グラフト用基材に予め放射線を照射した後、重合性単量体（グラフトモノマー）と接触させて反応させる前照射グラフト重合法と、基材とモノマーの共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。また、モノマーと
20 基材との接触方法により、モノマー溶液に基材を浸漬させたまま重合を行う液相グラフト重合法、モノマーの蒸気に基材を接触させて重合を行う気相グラフト重合法、基材をモノマー溶液に浸漬した後、モノマー溶液から取り出して気相中で反応を行わせる含浸気相グラフト重合法などが挙げられるが、いずれの方法も本
25 発明において用いることができる。

繊維や繊維の集合体である織布／不織布は本発明の有機高分子材料を製造するための有機高分子基材として用いるのに最も適した素材であるが、これはモノマー溶液を保持し易いので、含浸気相グラフト重合法において用いるのに適している。

本発明の有機高分子材料を製造するための有機高分子基材としては、ポリオレフィン系の有機高分子基材が好ましく用いられる。ポリオレフィン系の有機高分子基材は、放射線に対して崩壊性ではないので、放射線グラフト重合法によってグラフト側鎖を導入する目的に用いるのに適している。本発明の有機高分子材料

5 を製造するための有機高分子基材として好適に用いることのできるポリオレフィン系高分子材料の具体例としては、ポリエチレン及びポリプロピレンに代表されるポリオレフィン類、PTFE、塩化ビニル等に代表されるハロゲン化ポリオレフィン類、エチレンー四フッ化エチレン共重合体及びエチレンービニルアルコール共重合体（EVA）等に代表されるオレフィンーハロゲン化オレフィン共重合

10 体などが挙げられるが、これらに限定されない。

また、かかる有機高分子基材の形状としては、高分子素材繊維やその集合体である織布や不織布を好適に用いることができる。繊維状の高分子は、表面積が大きく、重金属イオンの除去速度を大きくすることができ、更に軽量で成形加工するのが容易である。比表面積の大きな繊維、繊維の集合体である織布／不織布又

15 はこれらの加工品は、吸着容量は十分ではないが、水や空気中の極微量成分の吸着除去に関してはむしろ除去率の方が重要であり、パラ位のハロアルキル基に導入する官能基の効果がよく現れる。これらの形状の具体例としては、長繊維及びその加工品、短繊維及びその加工品並びにそれらの切断短体などが挙げられる。

長繊維としては、例えば連続フィラメントが挙げられ、短繊維としては例えばス

20 テープルファイバーが挙げられる。長繊維及び短繊維の加工品としては、これらの繊維から製造される種々の織布及び不織布が挙げられる。織布／不織布基材には、それ自体で濾過機能等を有するものがあり、このような機能を有する基材にイオン交換基やキレート基などの官能基を導入することによって、イオン除去材としてだけでなく、微粒子等も同時に除去することができるので、複合機能材料

25 を形成することができる。また、織布／不織布材料は、放射線グラフト重合用の基材として好適に用いることができ、また軽量でフィルタ状に加工することが容易で、本発明に係る分離機能性材料をフィルタの形態で用いるのに好適である。

更には、織布／不織布から製造した分離機能性除去剤は、従来用いられている架

橋構造を有する樹脂が焼却処理が容易でないのに比較して、廃棄処分材料の取り扱いも簡単で、容易に焼却処理することができる。

本発明に係る有機高分子基材の主鎖上にp-ハロアルキルスチレンから誘導された重合体側鎖を有する有機高分子材料の重合体側鎖に、イオン交換基、キレート基、親水基などの各種官能基を導入することによって、所望の吸着分離性能を有する分離機能性材料を形成することができる。

この目的のために導入することのできるイオン交換基としては、例えば、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム基又は3級アミノ基などが挙げられる。また、キレート基としては、例えばイミノジ酢酸及びそのナトリウム塩から誘導される官能基、各種アミノ酸、例えば、フェニルアラニン、リジン、ロイシン、バリン及びプロリン並びにそのナトリウム塩から誘導される官能基、イミノジエタノールから誘導される官能基などを挙げるができる。更に、親水基としては、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基などのカチオン交換基、4級アンモニウム基、3級アミノ基、2級アミノ基、1級アミノ基などのアニオン交換基、更にはアミド基、水酸基などの非イオン交換基が挙げられる。また、他の官能基としては、例えばヒドラジド基、アルデヒド基、パーオキシド基のような酸化還元能力を有する基を導入することができる。

本発明に係る分離機能性材料を製造するには、まず、有機高分子基材の高分子主鎖上にp-ハロアルキルスチレンをグラフト重合することによって、重合体側鎖を導入して、本発明に係る有機高分子材料を形成する。次に、重合体側鎖のハロゲン基を、イオン交換基、キレート基又は親水基などの官能基を有する化合物で置換することによって、重合体側鎖にこれら官能基を導入して、本発明に係る分離機能性材料を製造することができる。

或いは、特にキレート基を導入することが所望の場合には、別法として、重合体側鎖のハロゲン基を、キレート基に変換させることのできる官能基を有する化合物で置換した後、該官能基をキレート基に変換させることによって、本発明に係る有機高分子材料を製造することができる。この目的で用いることのできる、キレート基に変換させることのできる官能基を有する化合物としては、例えば、イミノジ酢酸ジアルキルエステル、各種アミノ酸のアルキルエステルなどを挙げ

ることができる。具体的な方法としては、例えば、まず有機高分子基材の高分子主鎖上に、p-ハロアルキルスチレンをグラフト重合し、形成された重合体側鎖上のハロ基にスルフィドを反応させてスルホニウム塩とした後、イミノジ酢酸ナトリウムを反応させることによって、重合体側鎖上にイミノジ酢酸ナトリウム基が導入された本発明に係る有機高分子材料を得ることができる。或いは、まず有機高分子基材の高分子主鎖上に、p-ハロアルキルスチレンをグラフト重合し、形成された重合体側鎖上のハロ基をヨウ素で置換した後、イミノジ酢酸ジエチルエステルを反応させてヨウ素をイミノジ酢酸ジエチルエステル基で置換し、次に水酸化ナトリウムを反応させてエステル基をナトリウム塩に変換することによって、重合体側鎖上にイミノジ酢酸ナトリウム基が導入された本発明に係る有機高分子材料を得ることができる。

本発明に係る分離機能性材料は、重合体側鎖に導入する官能基の種類を適宜選択することによって、所望の分離性能を有することができる。官能基としてスルホン酸基、4級アンモニウム基などのイオン交換基を導入した場合には、例えばガス吸着剤として優れた吸着分離性能を有する分離機能性材料を提供することができ、官能基としてイミノジ酢酸基やイミノジエタノールから誘導されたキレート基を導入した分離機能性材料は、有機媒体中又は水中の重金属イオン除去剤として優れた性能を示し、コバルト、ニッケル、銅、水銀、カドミウム、鉛、鉄、亜鉛などの重金属イオンを除去するのに好適に用いることができる。更に、官能基として4級アンモニウム基やアミド基などの親水基を導入した場合には、例えば空気中の湿分脱着材料として優れた特性を示す分離機能性材料を提供することができる。

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例は本発明の好ましい態様の具体例を示すものであり、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例 1

目付50 g/m²、厚さ0.3 mm、繊維径12 μmのポリエチレン繊維より構成された不織布に、電子線150 kGyを窒素雰囲気下で照射した。次に、不織布をp-クロロメチルスチレン（セイミケミカル社製、商品名CMS-14）

溶液に浸漬し、50℃で5時間反応させた。なお、p-クロロメチルスチレンは、使用に先立ち活性アルミナと接触させて安定剤を除去した。反応後、不織布をアセトン溶液に浸漬して、未反応モノマーやホモポリマー（p-クロロメチルスチレンの単独重合物）を除去した。乾燥後、重量を測定してグラフト率（重量増加率）を算出したところ、116%であった。

このグラフト物をトリメチルアミン水溶液10%に浸漬し、40℃で2時間、4級アンモニウム化反応を行ない、強塩基性アニオン交換不織布を得た。この不織布の中性塩分解容量は、2.76 meq/gであり、グラフト率から計算される理論値の中性塩分解容量の95%と高い値であった。

10 比較例 1

グラフト重合モノマーとして、p-クロロメチルスチレンに代えて、メタ/パラ混合品のクロロメチルスチレン（セイミケミカル社製、商品名CMS-AM：m体50%、p体50%）を用いた他は実施例1と同様にグラフト重合を行なって、グラフト率104%を得た。このグラフト物を、実施例1と同様に4級アンモニウム化反応にかけて、強塩基性アニオン交換不織布を得た。この不織布の中性塩分解容量は2.43 meq/gであり、グラフト率から計算される理論値の中性塩分解容量の87%と、実施例1よりも小さい値であった。

実施例1及び比較例1より、パラ体のクロロメチルスチレンをグラフト重合して得たグラフト物の方が、メタ/パラ混合体を用いて得たグラフト物よりも、次工程での官能基導入が容易かつ効率的であることが分かる。

実施例 2

本実施例においては、p-クロロメチルスチレンを用いて製造したアニオン交換不織布の純粋なイオン交換能力を調べるために、これをメタクリル酸グリシジルを用いて製造したカチオン交換不織布と組み合わせて用いて、シリカの除去試験を行った。

実施例1で用いたものと同様の不織布に、実施例1と同様に放射線照射を行なった後、メタクリル酸グリシジル溶液に浸漬して45℃で4時間反応させた。次に、不織布を50℃のジメチルホルムアミドに3時間浸漬し、未反応モノマーとホモポリマーを除去した。更に、アセトン洗浄の後、乾燥重量からグラフト率を

算出したところ 132% であった。このグラフト物を、亜硫酸ナトリウム 12%、イソプロピルアルコール 10%、水 78% の水溶液に浸漬し、80℃ で 7 時間スルホン化反応させた。取り出した不織布を純水で洗浄した後、塩酸再生した。2.83 meq/g の中性塩分解容量を有する強酸性カチオン交換不織布が得られた。

- 5 この強酸性カチオン交換不織布と、実施例 1 で製造した強塩基性アニオン交換不織布とを、直径 24 mm の円形に打ち抜いた。得られた強酸性カチオン交換不織布の円形試料 20 枚を、7% の塩酸水溶液 1 リットルに浸漬して再生した後、直径 25 mm のカラムに充填した。一方、強塩基性アニオン交換不織布の円形試料 10 枚を、8% の水酸化ナトリウム水溶液 500 ml に 1 時間浸漬して再生し
- 10 た後、直径 25 mm のカラムに充填した。層高は強酸性カチオン交換不織布が 19 mm、強塩基性アニオン交換不織布が 11 mm であった。

- この二つのカラムを、はじめに強酸性カチオン交換不織布、次に強塩基性アニオン交換不織布となるように直列に配管し、食塩水溶液 10 mg as CaCO₃/l、シリカ 1.2 mg/l となるように調製した合成原水を 500 ml/h の流量で通水した。処理水中のシリカ濃度は低濃度で 0.11 μg/l と安定
- 15 していた。

比較例 2

- 実施例 2 において使用した本発明に係る強塩基性アニオン交換不織布の代わりに、比較例 1 で使用した強塩基性アニオン交換不織布を、カラム全体の交換容量
- 20 が実施例 2 とほぼ同一となるように 11 枚充填した他は実施例 2 と同様の条件で通水試験を行ない、合成原水を通水処理したところ、処理水中のシリカ濃度は 1.8 μg/l と実施例 2 に比べて非常に高い値を示した。

- 実施例 2 及び比較例 2 より、強塩基性アニオン交換不織布としての水中でのイオン交換能力は、パラ体のクロロメチルスチレンを用いて製造したグラフト重合
- 25 不織布の方が、メタ/パラ体のクロロメチルスチレンを用いて製造したグラフト重合不織布よりも著しく優れていることが分かる。

実施例 3

実施例 1 で得られた p-クロロメチルスチレングラフト不織布 4.0 g を、イミノジ酢酸ジエチル 40 ml 及びヨウ化ナトリウム 2.0 g のジメチルホルムア

ミド (200 ml) 溶液に浸漬し、80℃で24時間加熱した後、メタノールで洗淨し、ふき取った。更に、エタノール及び1N-水酸化ナトリウムの混合溶媒 (100 ml + 100 ml) 中において70℃で3時間加熱した。不織布を純水でよく洗淨し、減圧乾燥した。重量増加から算出したイミノジ酢酸基の濃度は2.

5 0.8 mmol/g であった。

この不織布を、24 mm径の円形に打ち抜いた試料20枚を内径24 mmのカラムに充填した。カラム中のイミノジ酢酸基の総量は1.66 mmolと算出される。硫酸銅を、銅イオン濃度が10 mg/リットルとなるように水に溶解した合成原水を調製した。上述のカラムにこの原水10リットルを500 ml/hの
10 流量で通水したところ、処理水中の銅濃度は8 µg/l (除去率99.9%以上) であった。

比較例 3

比較例1のクロロメチルスチレングラフト不織布4.0 gを用いて、実施例3と同様にイミノジ酢酸基の導入を行なった。重量増加から算出したイミノジ酢酸
15 基の濃度は1.96 mmol/g であった。

この不織布を実施例3と同様の円形に打ち抜き、同様のカラムに22枚充填した。カラム中のイミノジ酢酸基の総量は1.72 mmolと算出される。このカラムを用いて、実施例3と同様に銅イオンを含む合成原水の通水試験を行なったところ、処理水中の銅濃度は125 µg/l であった。

20 実施例3及び比較例3より、水中の金属イオン交換能力は、パラ体のクロロメチルスチレンを用いて製造したグラフト重合不織布の方が、メタ/パラ体のクロロメチルスチレンを用いて製造したグラフト重合不織布よりも著しく優れていることが分かる。

25 産業上の利用の可能性

本発明により、水中や有機溶媒中に含まれる微量のイオンを吸着除去したり、空気中の微量ガスを吸着除去したり、或いは空気中の湿分を除去する超高性能の分離機能性材料を製造することが可能になった。本発明にかかる分離機能性材料

によって、超クリーンな環境を創造したり、有害物質の自然環境への放出を極力低減することが可能になった。

7

請求の範囲

1. 有機高分子基材の主鎖上に、p-ハロアルキルスチレンから誘導された重合体側鎖を有することを特徴とする有機高分子材料。
- 5 2. 前記有機高分子基材が、繊維、繊維の集合体である織布又は不織布或いはそれらの加工品から選択される請求項1に記載の有機高分子材料。
3. 前記重合体側鎖が、放射線グラフト重合法を用いて有機高分子基材の主鎖上に導入されたものである請求項1又は2に記載の有機高分子材料。
4. 前記p-ハロアルキルスチレンがp-クロロメチルスチレンである請求
- 10 項1～3のいずれかに記載の有機高分子材料。
5. 請求項1～4のいずれかに記載の有機高分子材料の重合体側鎖上に官能基が導入されていることを特徴とする分離機能性材料。
6. 前記官能基が、イオン交換基、キレート基、親水基から選択される請求項5に記載の分離機能性材料。
- 15 7. 有機高分子基材に、p-ハロアルキルスチレンをグラフト重合させて重合体側鎖を形成し、次に官能基を有する化合物を反応させるか、又は該官能基に変換し得る基を有する化合物を反応させた後にかかる基を該官能基に変換させることによって、該重合体側鎖上に官能基を導入することを特徴とする、請求項5又は6に記載の分離機能性材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F291/00, C08J7/18, D06M4/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F291/00, C08J7/18, D06M4/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPI/L "C08F291/00", "STYLENE", "HALOALKYL", "CHLORO", "RADIATION"
in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP, 63-135432, A (Japan Atomic Energy Research Institute), 07 June, 1988 (07.06.88), Claims; example 1 (Family: none) | 1-7 |
| A | JP, 50-105581, A (Maruzen Petrochemical Company, Limited), 20 August, 1975 (20.08.75), Claims (Family: none) | 1-7 |
| A | JP, 53-008691, A (Japan Atomic Energy Research Institute), 26 January, 1978 (26.01.78), Claims (Family: none) | 1-7 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

| | |
|---|---|
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
|---|---|

Date of the actual completion of the international search
26 December, 2000 (26.12.00)Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (16.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F291/00, C08J7/18, D06M4/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F291/00, C08J7/18, D06M4/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPI/L アブストラクト中の "C08F291/00", "STYLENE", "HALOALKYL", "CHLORO", "RADIATION"

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP, 63-135432, A (日本原子力研究所) 7. 6月. 1988 (07. 06. 88) 特許請求の範囲、実施例1 ファミリーなし | 1-7 |
| A | JP, 50-105581, A (丸善石油株式会社) 20. 8月. 1975 (20. 08. 75) 特許請求の範囲 ファミリーなし | 1-7 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 12. 00

国際調査報告の発送日

16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興



4J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP, 53-008691, A (日本原子力研究所) 26. 1月. 1978 (26. 01. 78) 特許請求の範囲 ファミリーなし | 1-7 |